

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 66.017

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«__» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ
на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДОМ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СУПЕРИНВАРНЫХ СПЛАВОВ

(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№2.1.1.1/15

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

М.А. Гервасьев

Научный руководитель

(подпись, дата)

М.А. Филиппов

Исполнитель

(подпись, дата)

А.С. Жилин

Екатеринбург 2013

Реферат

Грачев Сергей Владимирович, Филиппов Михаил Александрович,

Жилин Александр Сергеевич.

Grachev Sergey Vladimirovich, Filippov Mikhail Aleksandrovich,

Zhilin Alexander Sergeevich.

Аннотация:

В работе изучены суперинварные сплавы на Fe-Ni-Co основе с дополнительным легированием углеродом в широком диапазоне (0,6%, 0,8% и 1,7% C). По результатам металлографического анализа показано, что графит распространен по всему объёму шлифа в мелкодисперсном состоянии, причем при повышении содержания в сплаве графитные включения становятся крупнее. Показано, что после термических обработок по режимам отжига (680°C, 3ч; 800°C, 3ч), закалки в воду от 860°C и закалки в воду от 860°C с последующим низкотемпературным отпуском (315 C, 1,5ч) может происходить изменение морфологии графитных включений. По результатам термического анализа предложено повышать температуру отжига до 800°C с целью более полного завершения процессов графитизации. Также показано, что после отжига по режиму 800°C, 3ч анализируемые сплавы проявляют минимальные значения температурного коэффициента линейного расширения ($\alpha_{20-100} < 1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

Abstract

Super-invar alloys based on Fe-Ni-Co with additions of carbon in wide range (0,6%, 0,8% and 1,7% C) have been investigated. Metallography analysis showed that graphite phase distributed throughout the volume of alloy in a fine state. Moreover, the size of graphite inclusions rises with the increasing of the total contents of carbon. It is showed, that after a heat treatment the morphology of graphite phases may change. Thermal analysis revealed that it is necessary to up the temperature of annealing unto 800°C because at that temperature the graphitization processes proceeds more fully. It is also showed that after annealing (800°C, 3h) investigated alloys induce minimal thermal expansion ($\alpha_{20-100} < 1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

Ключевые слова: инвар; суперинвар; углерод; структурообразование; ДТА; термическое расширение.

Key words: superinvar; invar; carbon; structure formation; DTA; thermal expansion.

ТЕМА ОТЧЕТА: изучение влияния легирования углеродом на процессы формирования структуры и тепловых свойств новых углеродсодержащих суперинварных сплавов

TOPIC REPORT: Investigation of the influence of carbon alloying on structure formation and thermal properties of new carbon-containing superinvar alloys

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	7
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	12
ЛИТЕРАТУРА	13

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

DTA – differential thermal analysis;

α_{20-100} – температурный коэффициент линейного расширения в области от 20°C до 100°C.

ВВЕДЕНИЕ

Развитию прецизионных сплавов в современном материаловедении уделено особое внимание ввиду необходимости разработки новых материалов, обладающих высоким уровнем технологических и функциональных свойств [1]. Последние десятилетия в точном машиностроении существует проблема создания крупногабаритных сложно-профильных изделий, выполненных из инварных сплавов на Fe-Ni основе и проявляющих низкие значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР, $\alpha_{20-100} \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [2]. Для решения данной научно-производственной проблемы предложено получение деталей наукоёмкой техники не классическими методами обработки металлов давлением, а путём литья [3]. Поскольку классические инварные системы на Fe-Ni основе имеют плохие литейные свойства, что проявляется в наличии дефектов литейного происхождения (усадочные раковины, поры, трещины) в конечных изделиях, - предложено дополнительное легирование углеродом инварных сплавов [4]. В связи с этим, разработаны суперинварные сплавы, отличающиеся от инварных замещением части атомов никеля кобальтом, с дополнительным легированием по углероду. Введение кобальта позволяет получать более низкие значения температурного коэффициента линейного расширения, а углерод вводится для повышения технологичности сплавов.

Цель настоящей работы: разобраться с процессами формирования структуры и теплофизических свойств углеродсодержащих суперинварных сплавов с разной базой легирования по углероду, так как поведение углерода в сплаве неоднозначно. В работе предложена и показана идея “временного легирования” углеродом γ -твёрдого раствора, суть которой заключается в следующем: изначально углерод вводится в сплав для снижения температуры кристаллизации, гарантируя получение качественных отливок, а затем углерод выводится из γ -твёрдого раствора вследствие процесса графитизации по средствам операций термической обработки.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

В работе изучены сплавы с разным содержанием углерода (0,6%, 0,8% и 1,7% С). В качестве базового состава был выбран сплав Fe-32%Ni-3,9%Co-0,6%C. Данный состав обеспечивает низкие значения температурного коэффициента линейного расширения сплава (после кристаллизации $\alpha_{20-100}=2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, после высокотемпературного отжига [800°C, 3ч] $\alpha_{20-100}=1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Дополнительно были выплавлены два сплава составов: Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C и Fe-34%Ni-2,9%Co-1,7%C, также обеспечивающих низкие параметры теплового расширения (сплав с 0,8%C: после кристаллизации $\alpha_{20-100}=2,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, после высокотемпературного отжига [800°C, 3ч] $\alpha_{20-100}=1,0 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$; сплав с 1,7%C после кристаллизации $\alpha_{20-100}=2,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, после высокотемпературного отжига [800°C, 3ч] $\alpha_{20-100}=1,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$). Выбор данных составов обусловлен необходимостью изучения, во-первых, сплава с относительно небольшим повышением содержания углерода по сравнению с базовым составом и, во-вторых, сплава увеличенным в значительной степени содержанием углерода. Главное требование для обоих сплавов заключалось в обеспечении низких значений ТКЛР как в состоянии после кристаллизации, так и после термической обработки по различным режимам.

Исследование вопросов структурообразования и свойств проводилось с использованием металлографического, термического, дифференциально-термического, магнитного и дилатометрического анализов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Типичной структурой литого суперинварного сплава является дендритно-ячеистая структура. Углерод в сплаве 32%Ni-3,9%Co-0,6%C, находящийся в свободном состоянии, сильно измельчен и имеет, как правило, шаровидную форму диаметром до 2 мкм (рис. 1). С увеличением содержания углерода в сплаве включения графита становятся более крупными.

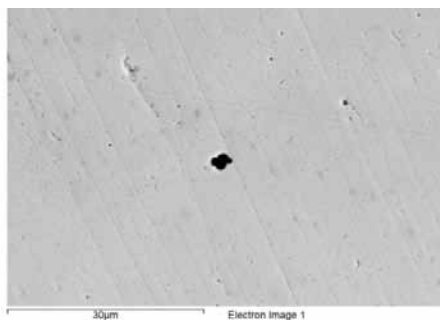


Рис. 1. Микроструктура сплава

Fe-32%Ni-3,9%Co-0,6%C после кристаллизации.

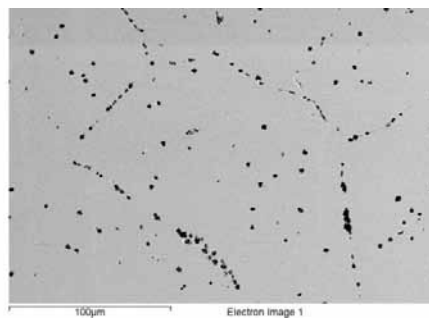


Рис. 2. Микроструктура сплава

Fe-32%Ni-3,9%Co-0,6%C после отжига (680°C, 3ч).

В результате термической обработки как по режиму отжига (680°C, 3ч), так и после закалки в воду (860°C), изменяется характер распределения графитных включений и, как следствие, изменяется их морфология. Выделения углерода часто становятся более мелкими (до 0,5 мкм) и располагаются по всей площади шлифа, а в некоторых случаях выделяются по границам зерен γ -твердого раствора (рис. 2).

Отмечена интересная особенность влияния режимов термической обработки, активно используемых для обработки безуглеродистых инварных сплавов, на стабильность структурных составляющих анализируемых сплавов. Операции термической обработки, включающие закалку в воду (860°C) и закалку в воду (860°C) с последующим низкотемпературным отпуском (315°C, 1,5ч), приводят к проявлению дополнительных процессов, изменяющих характер распределения углерода при повторных нагревах. Данный факт является нежелательным для формирования стабильных значений температурного коэффициента линейного расширения, поскольку только стабильные структурные составляющие (обеднённая по углероду γ -фаза и графит) способны обеспечить необходимые параметры теплового расширения. Важно отметить, что наиболее стабильные составляющие наблюдались в микроструктурах после отжигов (680°C, 3ч; 800°C, 3ч).

Объяснение проявления дополнительного изменения характера распределения углерода следующее: закалка фиксирует высокотемпературное состояние, а при температурах, близких к 900°C, углерод более активно растворяется в твёрдом растворе (γ -фазе) и поэтому при последующих нагревах происходит графитизация насыщенного углеродом железо-никелевого твердого раствора, и углерод выделяется, либо наслаивая существующие графитные центры, либо по границам зерен в междендритном пространстве,

имеющим повышенную концентрацию дефектов кристаллического строения – вакансий и дислокаций.

На рис. 3 приведены температурные зависимости сигналов ДТА для анализируемых сплавов в состоянии после кристаллизации.

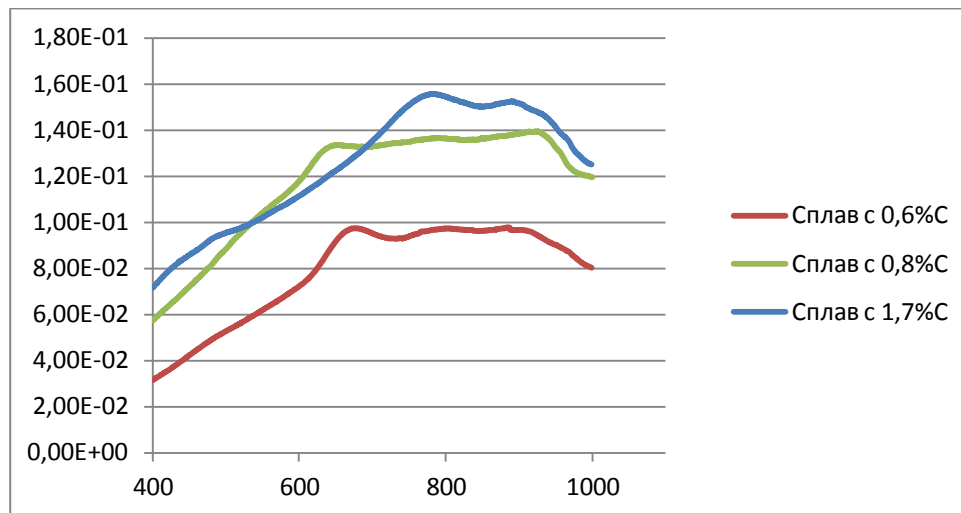


Рис. 3. Температурные зависимости сигналов ДТА суперинварных сплавов с различным содержанием углерода.

По данным температурной зависимости сигналов ДТА видно, что ход кривых для сплавов с содержанием углерода 0,6 % C (масс.) и 0,8 % C (масс.) имеет одинаковый характер, что говорит о подобии фазовых превращений в данных сплавах. Однако в области 650 °C на кривых фиксируется пик, который следует интерпретировать как эффект выделения тепла вследствие процесса графитизации. Важно заметить, что подобный эффект у сплава с 1,7 % C (масс.) смещён на 100 °C в высокотемпературную область. Сам характер кривой сплава с повышенным содержанием углерода (1,7% C) существенно отличается от кривых сплавов с пониженным содержанием углерода (0,6% C и 0,8% C), что указывает на возможное существование различных механизмов превращения и изменения характера распределения углерода в анализируемых сплавах.

Также обращает на себя внимание поведение кривых в высокотемпературной области: уменьшение сигналов ДТА говорит о наличии эффектов поглощения тепла в γ -твёрдом растворе, что можно связать с началом процесса растворения углерода в γ -фазе.

Исследованы образцы сплавов с различным содержанием углерода при повторных нагревах (3 цикла) со скоростью 1 °C/сек до температуры 1000 °C. Изначально был взят сплав в

литом состоянии. Ход температурной кривой коэффициента линейного расширения (рис. 3) для сплава с 0,6%С указывает на повышенные значения ТКЛР в литом состоянии. Известно, что процесс графитизации начинает развиваться приблизительно с 400°С, однако на дилатограммах данного состава ввиду сравнительно пониженного содержания углерода в сплаве не представляется возможным количественно оценить данный эффект. В низкотемпературной области до 300°С ход кривых удлинения после нагревов (в том числе повторных до 1000°С) одинаков и существенно отличается от хода кривых для литых сплавов. Расчеты температурного коэффициента линейного расширения в различных диапазонах температур показывают, что состояние после кристаллизации характеризуется относительно высоким коэффициентом теплового расширения (рис. 4) в сравнении с состоянием после термической обработки. Это объясняется большим вкладом углерода, находящегося в γ -твердом растворе. После термической обработки в высокотемпературной области процессы графитизации завершаются, в результате чего углерод переходит в свободную форму – графит, что не приводит к существенному увеличению коэффициента теплового расширения.

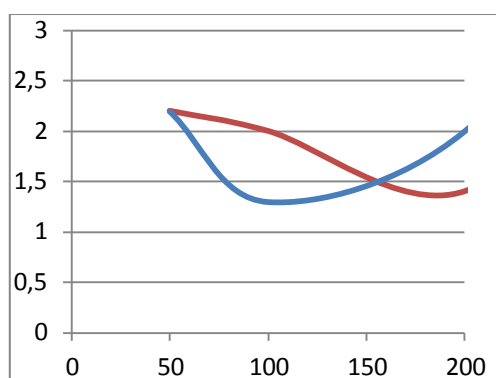


Рис. 4. Температурная зависимость ТКЛР для сплава с 0,6%С.

Повторные нагревы до 1000°С не приводят к изменению температурного коэффициента линейного расширения, что является доказательством возможности использования сплава в условиях изменения теплового воздействия.

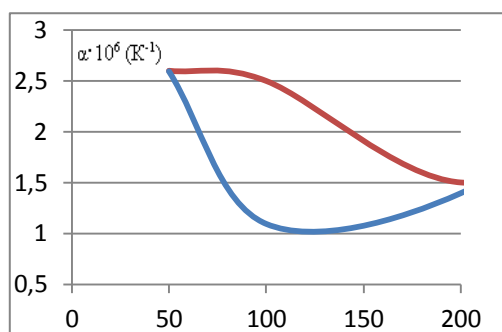


Рис. 5. Температурная зависимость ТКЛР для сплава с 0,8% С.

Обращает на себя внимание почти нулевое удлинение образцов сплава с 0,8%С при повторном нагреве в процессе повышения температуры в низкотемпературной области (до 250°C, рис. 5). Само по себе явление почти нулевого расширения, безусловно, представляет как практический, так и научный интерес. По-видимому, такое поведение сплава связано с сильным влиянием магнитострикции на тепловое расширение. Однако в области температур выше 300°C наблюдается резкий рост удлинения, что свидетельствует о завершении магнитных превращений в сплаве. По данным изменения температурного коэффициента линейного расширения в различных температурных интервалах показано, что возможно обеспечить выход на постоянные значения термического расширения, которые не изменяются в процессе тепловых воздействий. Данный факт сохранения постоянства значений термического расширения в определенных диапазонах температур является необходимым условием эксплуатации деталей из исследуемых сплавов. Характер кривых температурной зависимости удлинения образцов и температурной зависимости коэффициента линейного расширения для сплава с 1,7%С аналогичен характерам хода кривых для сплава с 0,8%С.

Таким образом, в результате работы определены морфология и распределение графитных включений литейных суперинварных сплавов состава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%С, Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%С и Fe-34%Ni-3%Co-1,7%С. Показано, что отжижки (680°C, 3ч; 800°C, 3ч) сплавов с пониженным содержанием углерода 0,6 % и 0,8%С приводят к укрупнению существующих после кристаллизации включений с тенденцией к выделению по границам зёрен γ-твёрдого раствора. В сплаве с высоким содержанием углерода (1,7%С) изменение характера существующих графитных центров не происходит, а наблюдается более интенсивное укрупнение существующих включений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены значения ТКЛР суперинварных сплавов состава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%C, Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C и Fe-34%Ni-3%Co-1,7%C в интервале температур 20-1000 °С. После нагрева до температуры 1000°C значения ТКЛР в интервале температур 20-100°C снижаются более чем в два раза по сравнению с ТКЛР, зафиксированными в литом состоянии. Повторные нагревы не приводят к дальнейшему изменению ТКЛР в интервале 20-1000°C.

Предложено проведение термической обработки сплавов состава Fe-32%Ni-4%Co-0,6%C, Fe-32%Ni-6,4%Co-0,8%C и Fe-34%Ni-3%Co-1,7%C в литом состоянии с нагревом до температуры не менее 800°C, когда заканчивается графитизация с выделением основного количества углерода. Показано, что в результате отжигов (680°C, 3ч; 800°C, 3ч) сплавы становятся более стабильными с точки зрения структурного состояния и физических свойств, т. е. требуемых низких значений ТКЛР.

Рекомендовано использовать сплавы с содержанием углерода 0,6% и 0,8%C, так как морфология графитных включений в данных сплавах не претерпевает существенных изменений в процессе повторных нагревов, в отличие от сплава с 1,7%, не обеспечивающего отсутствия тепловых эффектов при циклических нагрузках, в том числе при высоких температурах.

В работе использованы результаты, полученные в лаборатории “Структурных методов анализа и свойств материалов и наноматериалов” Центра коллективного пользования УрФУ.

Авторы настоящей работы выражают благодарность коллегам М.А. Рыжкову и Н.А. Попову (каф. ТОиФМ УрФУ) за помощь в получении и обработке результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Woong S.P., Min Sung Chun, Myuing Soo Chun e. a. Comparative study on mechanical behavior of low temperature application materials for ships and offshore structures: Part I – Experimental investigations // Materials Science and Engineering: A. 2011. V. 528. N 18. P. 5790-5803
2. Жилин А.С., Грачев С.В., Рыжков С.В., Попов Н.А., Филиппов М.А., Михайлов С.Б., Токарев В.В., Никифорова С.М. Влияние термоциклирования на инварные свойства сплава FE-32% NI-6,4% CO-0,8% C // Технология металлов. 2013. №4. С. 15-18.
3. Грачев С.В., Черменский В.И., Харчук М.Д., Кончаковский И.В., Жилин А.С., Токарев В.В., Никифорова С.М., Венедиктова И.А. Влияние состава на температурную зависимость тепловых свойств литейных инварных и суперинварных сплавов // Нефть и газ. 2012. №3. С. 86-90.
4. Грачев С.В., Филиппов М.А., Черменский В.И., Харчук М.Д., Кончаковский И.В., Жилин А.С., Токарев В.В., Никифорова С.М. Тепловые свойства и структура литейных углеродсодержащих инварных и суперинварных сплавов после двухступенчатого отжига // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. №3(693). С. 10-13.